

Zavaró hatások vizsgálata ammóniumlaktátos talajkivonatok kalcium tartalmának meghatározásánál

BACZÓ GÁBORNÉ

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest

A talajok Ca-tartalmának meghatározásával foglalkozó irodalom igen változatos mind a kivonószerek, mind az analitikai módszerek tekintetében. A kivonószerként legáltalánosabban használt ammónium-acetát /BLACK et al., 1965; ISAAC és KERBER, 1971; SHAW és VEAL, 1956; COOKSEY és BARNETT, 1979/ mellett alkalmazzák az ammónium-acetát—ecetsav elegyét /MAC DONALD et al., 1978/, a Morgan oldatot /JONES, 1973; MAC DONALD et al., 1978/, a kálium-klorid /DOIRON és CHAMBERLAND, 1973; BRUCE és LYONS, 1984/ és ammónium-klorid oldatot /LYONS és LYNCH, 1985/, a sósav híg oldatát /FIEDLER, 1965/, a sósav-kénsav elegyét /JONES, 1973; ISAAC és KERBER, 1971/, ecetsavat /PRICE, 1979/, desztillált vizet /MSZ-O8 0213/2-78, BALLENEGGER és DI GLÉRIA, 1962/, stb.

A Ca-tartalom meghatározására különböző analitikai eljárásokat alkalmaznak: a gravimetriás /THUN et al., 1955; BLACK et al., 1965/ és a titrimetriás /WILDE és VOIGT, 1959; HOUBA et al., 1979; JACKSON, 1958; SCHWARZENBACH et al., 1946/ módszereket egyre inkább kiszorítják a lángspektrometriás: AAS /RASBERRY és LANCASTER, 1977; PRICE, 1977, 1979; ISAAC és KERBER, 1971; MILNER és WHITESIDE, 1984; COOKSEY és BARNETT, 1979/, FES /BLACK, 1965; REYNOLDS és ALDOUS, 1970; SHAW és VEAL, 1956/ és ICP-AES /HOULT et al., 1980; LYONS és LYNCH, 1985; MSZ-O8 0457/2/ módszerek.

Sok szerző foglalkozik a lángspektrometriás meghatározásoknál fellépő zavaró hatásokkal és ezek kiküszöbölésének módjaival. A zavaró hatások általában összetettek, sok tényezőtől függnek: nemcsak az oldatban jelenlévő elemektől, kivonószerektől, de az alkalmazott készüléktől, a mérési paraméterektől /pl. lángösszetételtől/, észlelési magasságtól, stb. is /BLACK et al., 1965; PRICE, 1977; KÁNTOR és JUHAI, 1985; POSTA és HUDÁK, 1985/. A zavaró hatások levegő-acetilén lángban legnagyobb mértékben a láng kék magja feletti zónában jelentkeznek /PRICE, 1977/. Sztöchiometrikus összetételű levegő-acetilén lángban kisebb a zavaró hatás, ezért a kalcium meghatározását - az átmeneti fémekhez hasonlóan - célszerű ilyen lángban végezni, még akkor is, ha a mérés érzékenysége így kisebb /POSTA és HUDÁK, 1985/.

Különböző módszerek alkalmazhatók a zavaró hatások kiküszöbölésére:

1. *Puffer módszer* /BLACK, 1965; MILNER és WHITESIDE, 1984/: a zavaró ionokat nagy feleslegben adják a minta- és a standardoldatokhoz. Ez az eljárás ott alkalmazható, ahol van olyan zavaróion-koncentrációtartomány, amelyben a zavarás független a zavaró ion koncentrációjától. Így például PRATT és

BRADFORD /1960/ a Ca-mérésnél fellépő Mg-zavarást nagy feleslegben hozzáadott magnéziummal szüntette meg.

2. *Mentesítő reagensek alkalmazása:* Az AAS, ill. AES gyakorlatban leggyakrabban a lantánt /PRICE, 1977, 1979; REYNOLDS és ALDOUS, 1970; BRUCE és LYONS, 1984; ISAAC és KERBER, 1971/ és a stronciumot /RASBERRY és LANCASTER, 1977; PRICE, 1977; MITCHELL és ROBERTSON, 1936; MILNER és WHITESIDE, 1984/ használják mentesítő elemként az Al, P, Si, Be, Ti, V, Zr alkáli föld-fémekre gyakorolt zavaró hatásának kompenzálására. KÁNTOR és JUHAI /1985/ kimutatták, hogy a lantán és stroncium mentesítő hatása csak kloridsók és sósavas oldatok esetében érvényesül, nitrátsók és salétromsavas oldatok esetében nem küszöbölik ki az Al és P jelcsökkentő hatását. Ismert, hogy szerves és szervetlen komplexképzőkkel is elérhető a zavaró hatások csökkentése bizonyos mátrixok és meghatározandó elemek esetén /KÁNTOR és JUHAI, 1985/. Erre a célra gyakran alkalmazzák az EDTA-t, ill. dinátrium sóját /MILNER és WHITESIDE, 1984; REYNOLDS és ALDOUS, 1970/. WEST és COOKE /1960/ kalcium, magnézium, kobalt, réz, króm és mangán zavarásmentes mérését érték el EDTA Na-ill. K-sójának hozzáadásával.

3. *Belső standard alkalmazása:* belső standardként a meghatározandó elemhez kémiaiilag hasonló elemet használnak, pl. Na- és K-mérésnél litiumot /BLACK et al., 1965/.

4. A zavaró ionokat /pl. P, S/ *ioncserével vagy csapadék formájában* /aluminiumot, foszfort, vasat ammónium-hidroxiddal/ távolítják el az oldatból /BLACK, 1965; MILNER és WHITESIDE, 1984/.

5. Gyakran alkalmazzák levegő-acetilén láng helyett a *dinitrogén-oxid-acetilén lángot* hőstabil oxidokat képező elemek /Al, Ba, Ca, Sr, Si, Zr, stb/ mérésére. Ebben a magas hőmérsékletű lángban nem lép fel anionzavarás, de a fémek jelentős mértékben /Ca kb. 40 %-ban/ ionizálódnak. Az ionizáció visszaszorítására ionizációs puffert - pl. KCl-oldatot - alkalmaznak /PRICE, 1977, 1979; MILNER és WHITESIDE, 1984/.

BLACK et al. /1965/ szerint a zavarások megszüntetésére, ill. csökkentésére nincs egy olyan egyszerű módszer, amely minden talajkivonatra egyaránt alkalmas lenne.

Munkánk célja az volt, hogy megvizsgáljuk az ammóniumlaktátos-talajkivonatokban jelenlévő Al, K, Mg, Na, P, Si zavarásának mértékét a talaj Ca-tartalmanak lángspektrometriás meghatározására és megkeressük a zavaró hatások kiküszöbölésére a legalkalmasabb módszert.

A kísérleti rész

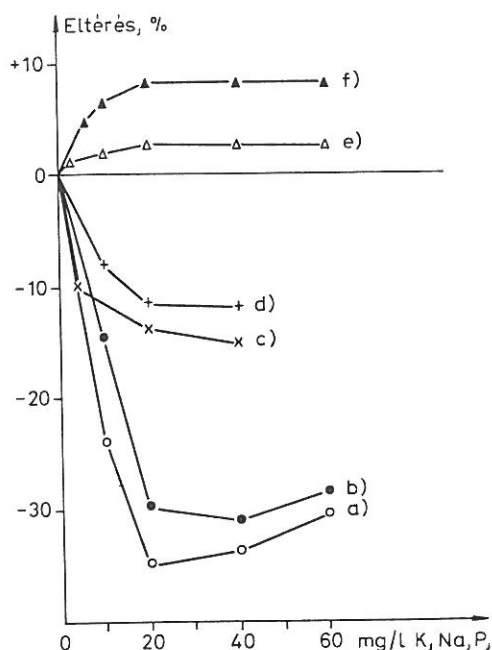
Méréseinkhez Zeiss AAS-1 egysugaras atomabszorpciós spektrométert és Zeiss Modell III lángfotométert használtunk.

A Ca abszorpcióját 422,7 nm-es vonalán, 5 mA lámpaáram, 500 l/h levegő- és 90 l/h acetilénsebesség mellett, 5 cm-es 3 réses égőfejjel, 10 mm égőfejmagasságnál, 0,10 mm résszélességgel mértük. Sugárforrásként Cathodeon gyártmányú Ca üregkatód lámpát használtunk. Emissziós üzemmódban 1,0 mm-es résszélességet, a levegő-acetilén lánghoz Méker égőfejet alkalmaztunk.

Lángfotométerrel a Ca emisszióját levegő-acetilén lángban, 1,65 bar levegőnyomás és 55 mm vízoszlop-nyomásnak megfelelő acetilénnyomás mellett mértük, Ca 63 interferenciaszűrővel.

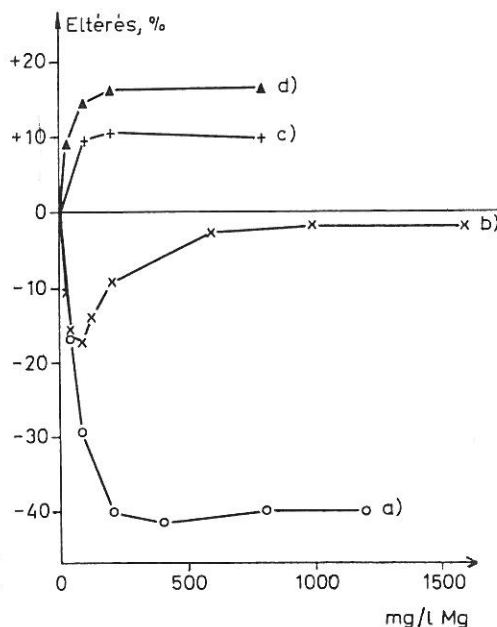
Al-kivonóoldatban, különböző mennyiségű Al, K, Mg, Na, P, Si jelenlétében vizsgáltuk a Ca lángemissziós és atomabszorpciós viselkedését. Mérésein-

ket 0-2000 mg/l Ca- ill. Mg-, 0-60 mg/l K- ill. P-, 0-40 mg/l Al- ill. Si- és 0-20 mg/l Na-tartományban végeztük; mely értékek 100 g talajra számolva 0-4000 mg Ca- ill. Mg-, 0-120 mg K- ill. P-, 0-80 mg Al- ill. Si- és 0-40 mg Na-tartalommak felelnek meg. Mérési eredményeinket az 1., 2., 3. és 4. ábrák szemléltetik. /Az ábrákon a %-os eltérés-értékek szerepelnek, a csak kal-



1. ábra

A K, Na és P hatása a Ca lángspektrometriás jelére. a/ 200 mg/l Ca abszorpciós jele; b/ 200 mg/l Ca emissziós jele; c/ 10 mg/l Ca emissziós jele; d/ 10 mg/l Ca abszorpciós jele P jelenlétében; e/ 200 mg/l Ca emissziós jele K jelenlétében; f/ 10 mg/l Ca emissziós jele K ill. Na jelenlétében



2. ábra

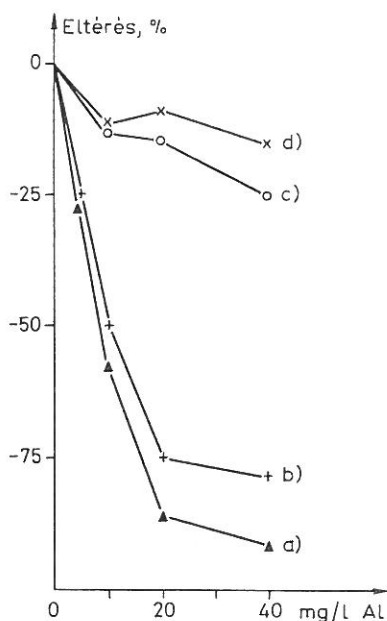
A Mg hatása a Ca lángspektrometriás jelére. a/ 800 mg/l Ca; b/ 200 mg/l Ca; d/ 10 mg/l Ca emissziós jele; c/ 10 mg/l Ca abszorpciós jele

ciumot, illetve a kalciumot és idegen iont is tartalmazó oldatban mért jelek különbségét a csak kalciumot tartalmazó oldatban mért érték százalékában fejezzük ki./

Az 1. ábrán látható, hogy a K és Na 2-8 %-kal növeli a Ca jelét. A P hatására a Ca jele erősen csökken; 200 mg/l Ca esetén 30-34 %, míg 10 mg/l Ca esetén 12-15 % a maximális jelcsökkenés.

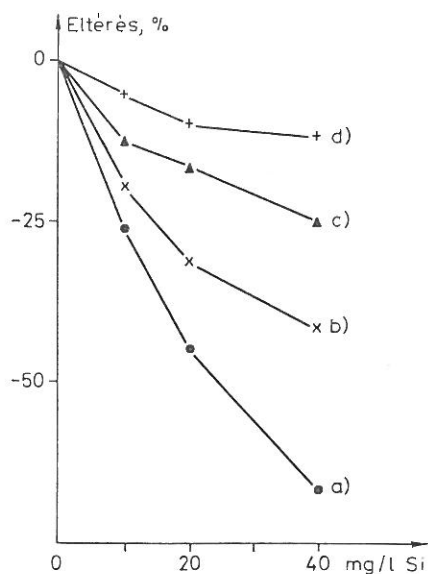
Különböző mennyiségű Mg jelenlétében nagymértékben változik a Ca emissziós és abszorpciós jele. A Ca koncentrációjától függően a görbék lefutása is különböző /2. ábra/. A maximális eltérés 800 mg/l Ca esetén -41 %, 200 mg/l-nél -17%, 10 mg/l Ca esetén +17%.

A 3. és 4. ábrák jól szemléltetik, hogy jelentős az Al és Si jelcsökkentő hatása: 10 mg/l Ca jele 40 mg/l Al jelenlétében 80-90 %-kal, 40 mg/l Si hatására 40-70 %-kal; 200 mg/l Ca jele 40 mg/l Al, ill. Si mellett 10-25 %-kal csökken.



3. ábra

Az Al hatása a Ca lángspektrometriás jelére. a/ 10 mg/l Ca emissziós jele; b/ 10 mg/l Ca abszorpciós jele; c/ 200 mg/l Ca emissziós jele; d/ 200 mg/l Ca abszorpciós jele



4. ábra

A Si hatása a Ca lángspektrometriás jelére. a/ 10 mg/l Ca emissziós jele; b/ 10 mg/l Ca abszorpciós jele; c/ 200 mg/l Ca emissziós jele; d/ 200 mg/l Ca abszorpciós jele

A talaj Ca-tartalmának meghatározásánál a zavaró hatások csökkentése, illetve kiküszöbölése érdekében több lehetőséget vettünk figyelembe, több módszert, ill. eljárást alkalmaztunk:

Puffer módszer - Elsősorban a Mg-zavarás csökkentését vártuk a puffer módszer alkalmazásától, ugyanis a Mg hatására létrejövő Ca-jelváltozás a 0-200 mg/l Mg-koncentráció-tartományban a legnagyobb, magasabb koncentrációknál kisebb mértékű. Így kézenfekvő volt a gondolat, hogy nagy Mg-felesleg mellett a Mg-zavarás viszonylag független lesz a Mg-ion-koncentrációtól. Különböző Mg-felesleg mellett mértük a Ca jelét Mg, valamint K, Na, P, Al és Si jelenlétében. Az oldathoz adott 800 mg/l Mg-felesleg nemcsak a Mg zavaró hatását csökkentette /10 mg/l Ca mellett 4 %-ra, 200 mg/l Ca mellett 8 %-ra/ hanem a K, Na és P hatását is; viszont az Al- és Si-zavarás mértéke változatlan maradt.

Mentesítő elemek és kelátképzők alkalmazása. - Mentesítő elemként nem alkalmazható SrCl_2 lángfotometriás mérésekhez, mert a nagy feleslegben adott Sr emissziós jele elfedi a Ca jelét. LaCl_3 híg sósavas /0,5 N/ és vizes oldatának hatására az AL-oldatból P jelenlétében fehér csapadék vált ki, és a P zavaró hatása nem csökkent. Ha az AL-oldathoz hígítás után adtuk a LaCl_3 -ot, azt tapasztaltuk, hogy az már ötszörös hígítású oldatban is megszünteti a P-zavarást, és az oldatból nem vált ki csapadék. A P-zavarás csökkentésére az EDTA nem volt hatásos.

Az AL-oldatok hígítása. - Az AL-oldatokat különböző arányban hígítottuk desztillált vízzel. 5-10-szeres hígítás a Mg- és P-zavarást 20-50 %-kal, az Al és Si zavaró hatását 30-40 %-kal csökkentette. Százszorosára hígított oldatban a P-zavarás gyakorlatilag megszűnt /pl. 40 mg/l P jelenlétében 200 mg/l Ca emissziós jele -2 %, atomabszorpciós jele +3 % eltérést mutatott a P-mentes oldatban mért jelhez viszonyítva/. Hígítás nélkül az eltérés -31 %, ill. -34 % volt.

A Mg-zavarás is csökkent százszoros hígítás hatására: a 200 mg/l Ca emissziós jele 200 mg/l Mg jelenlétében -6 % eltérést mutatott a Mg-mentes oldathoz viszonyítva, míg hígítás nélkül az eltérés -14 % volt.

A legjobb eredményt akkor kaptuk, amikor a hígítást és a lantánt együtt alkalmaztuk. /Különböző mennyiségű LaCl_3 -ot és sósavat alkalmazva választottuk ki az optimális koncentrációkat./

Megvizsgáltuk a zavaró ionok együttes hatását a Ca meghatározására olyan oldatokban is, melyekben az egyes ionok koncentrációi a talajok AL-kivonataiban várható összetételnek, ill. a százszoros hígítás hatására kialakult koncentrációknak feleltek meg. Négy oldatsorozatot készítettünk:

1. táblázat

A zavaró ionok hatása a Ca meghatározására eredeti és a százszorosára hígított AL-kivonatból

/1/ Ca-tartalom zavaró ionok távollétében, mg/l	/2/ Zavaró ionok jelenlétében mért Ca-tartalom, mg/l							
	/3/ Lángfotométerrel			/6/ Emisszióban /AAS/		/7/ Abszorpcióban		
	/4/ eredeti		/5/ hígított	/4/ eredeti		/5/ hígított	/5/ hígított	
	I.	II.	III.	IV.	II.	III.	IV.	IV.
100	110	90	95	114	89	95	100	
200	205	171	200	216	175	200	200	
400	333	298	400	396	374	404	400	
800	480	524	791	693	717	800	795	
1600	858	1002	1600	1368	1421	1575	1579	

A zavaróion-tartalom a 4 oldatsorozatban, mg/l-ben:

- I. sorozat: -
 II. sorozat: Mg 1000; K 50; Si 40; Al ill. P 20; Na 5.
 III. sorozat: Mg 200; K 10; Si 8; Al ill. P 4; Na 1.
 IV. sorozat: Mg 10; K 0,5; Si 0,4; Al ill. P 0,2; Na 0,05.

Megjegyzés: Az I. II. és III. sorozat csak emisszióban mérhető a magas Ca-tartalom miatt.

Az I. sorozat csak kalciumot tartalmazott az AL-kivonóoldatban a következő koncentrációkban: 0-100-200-400-800-1600 mg/l Ca /ez 0-200-400-800-1600-3200 mg Ca/100 g talajnak felel meg/.

A II. és III. sorozat esetében az AL-kivonóoldat a fenti Ca-koncentrációk mellett a zavaró ionokat az 1. táblázatban feltüntetett koncentrációkban tartalmazta.

A IV. sorozat a II. sorozat százszoros /desztillált vizes/ hígításával és Ia hozzáadásával készült. Az oldatok Ia-koncentrációja 0,1 % volt, a zavaró ionok koncentrációját az 1. táblázatban tüntettük fel.

A mérési eredmények azt mutatják /1. táblázat/, hogy az eredeti AL-kivonatnak megfelelő összetételű oldatokból mérve a kalciumot, az eltérés +10 és -16 % között változott, míg százszoros hígítású oldatban, Ia jelenlétében a maximális eltérés csak -5 % volt.

Alacsony Ca-tartalmú talajoknál /Ca < 200 mg/100 g talaj, azaz < 100 mg/l/ nem határozható meg a Ca százszoros hígítású kivonatban; ezeknél ötszörös hígítással érjük el az optimális méréstartományt. Ezért megvizsgáltuk,

2. táblázat

A talajminták mérési eredményei

/1/ A minta száma	pH /KCl/	/2/ K _A	/3/ AL-oldható						
			Ca*	Ca**	Al	K	Mg	P	Si
			mg/100 g talaj						
1	4,0	26	23	20	7	4	3	2	6
2	4,0	27	22	31	14	13	2	8	3
3	4,2	25	46	46	7	15	5	5	4
4	3,4	45	49	78	40	9	30	1	9
5	4,4	36	87	91	10	13	12	4	3
6	6,2	35	184	208	12	9	8	9	22
7	5,8	34	297	355	21	20	62	2	31
8	5,0	33	307	355	18	22	59	1	31
9	4,8	50	344	398	20	28	58	1	30
10	5,1	48	381	461	17	16	65	1	51
11	5,5	59	456	569	20	27	79	10	69
12	6,0	44	494	613	11	17	77	2	51
13	7,1	40	718	984	13	20	80	9	44
14	7,1	38	858	1159	12	26	116	17	49
15	7,6	27	877	1193	11	8	101	4	33
16	7,1	35	895	1292	17	18	109	9	59
17	7,3	34	1036	1601	15	18	107	6	63
18	7,1	48	1288	2261	13	23	128	9	66
19	7,3	39	1288	2370	14	22	139	13	64
20	7,1	39	1288	2447	14	15	248	8	52
21	7,3	39	1568	2813	12	43	112	26	35
22	7,0	63	1512	3217	11	11	1052	5	49
23	7,8	26	2580	4350	6	4	200	5	14
24	7,2	47	3320	6814	7	14	760	10	14

* Az eredeti AL-kivonatból /emisszióban/ mért Ca; ** a hígított és Ia-tartalmú oldatban mért Ca /emisszióban és abszorpcióban mért értékek átlaga/

hogy a Ca meghatározását mennyire zavarják a jelenlévő ionok 5-, ill. 10-szeres hígítás esetén. Az itt nem részletezett méréseink alapján megállapítottuk, hogy már ötszörös hígításnál is gyakorlatilag zavarásmentes Ca-meghatározást érthettünk el, 0,1 % lantánt tartalmazó oldatban. Az eltérés 0-4 % között volt.

A modellkísérletek után meghatároztuk különböző talajminták AL-oldható Ca-, Al-, K-, Mg-, P- és Si-tartalmát. A kalciumot az eredeti talajkivonatból közvetlenül /emisszióban/ és a zavaró hatások kiküszöbölésére alkalmas eljárással /abszorpcióban és emisszióban/ is megmértük. A kalciumot, káliumot és magnéziumot levegő-acetilén lángban, Zeiss AAS-1 készülékkel, a foszfort spektrofotometriás módszerrel /SARKADI et al., 1965/ határoztuk meg. Az alumíniumot és szilíciumot N₂O-acetilén lángban, Varian Techtron AA-5 atomabszorpciós spektrométerrel mértük a Központi Bányászati Fejlesztési Intézetben. A mérési eredményeket a 2. táblázat tartalmazza.

A reprodukálhatóságot jellemző CV-értékek a Ca-meghatározásnál 1-5 % között voltak 6-9 párhuzamos mérésből számolva.

A zavaró hatások kiküszöbölésére javasolt módszer megbízhatóságát standard addícióval ellenőriztük. Az eltérés egy esetben sem volt nagyobb, mint 5 % /3. táblázat/.

3. táblázat
Standard addíció alkalmazása

/1/ A minta száma	/2/ Abszorpcióban			/6/ Emisszióban		
	/3/ Hozzá- adott	/4/ Talált	/5/ Vissza- nyerés,	/3/ Hozzá- adott	/4/ Talált	/5/ Vissza- nyerés,
	Ca, mg/l			Ca, mg/l		
3	0,00	0,41	—	0,00	0,42	—
	0,50	0,93	104,0	0,50	0,94	104,0
	1,00	1,46	105,0	1,00	1,47	105,0
6	0,00	2,00	—	0,00	2,14	—
	2,00	3,95	97,5	2,00	4,08	97,0
	4,00	6,02	100,5	4,00	6,18	101,0
7	0,00	3,39	—	0,00	3,56	—
	3,00	6,38	99,7	3,00	6,61	101,7
	6,00	9,45	101,0	6,00	9,69	102,1
10	0,00	4,42	—	0,00	4,63	—
	4,00	8,37	98,8	4,00	8,66	100,8
	8,00	12,16	96,8	8,00	12,68	100,6
11	0,00	5,50	—	0,00	5,67	—
	5,00	10,52	100,4	5,00	10,63	99,2
	10,00	15,66	101,6	10,00	15,24	95,7

A talajok AL-oldható Ca-tartalmának meghatározására javasolt eljárás

A meghatározáshoz szükséges oldatok

AL-oldat, tömény /készítése SARKADI et al. /1965/ szerint/.

AL-kivonóoldat: a tömény AL-oldatot desztillált vízzel tízszeresére hígítjuk.

Standardoldat: 2,4973 g kalcium-karbonátot / CaCO_3 , a.l./100 cm^3 1 mol/l-es/ sósavval /óvatosan, kis részletekben adagolva!/ feloldunk, és desztillált vízzel 1000 cm^3 -es mérőlombikban jelíg töltjük. Az oldat Ca-koncentrációja: 1 g/l.

100 és 500 mg/l koncentrációjú Ca-oldatok: 10,0 ill. 50,0 cm^3 standardoldatot desztillált vízzel 100 cm^3 -re hígítunk.

Lantán-klorid oldat, 1%-os: 6,68 g lantán-kloridot / $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a.l./125 cm^3 1 mol/l-es sósavval feloldunk és 250 cm^3 -es mérőlombikban desztillált vízzel jelíg töltjük.

Kalibráló sor

100 cm^3 -es mérőlombikokba pipettázunk 0-0,5-1,0-5,0-10,0-15,0-20,0 cm^3 -t a 100 mg/l-es Ca-oldatból. A kalibráló sor minden tagjához hozzáadunk 10,0 cm^3 lantán-klorid oldatot és a mérendő talajkivonattal azonos mennyiségű AL-kivonóoldatot /4. táblázat/, majd desztillált vízzel jelíg töltjük. Minden hígításhoz külön kalibráló sort készítünk. A kalibráló oldatok Ca-koncentrációja: 0-0,5-1,0-5,0-10,0-15,0-20,0 mg/l.

4. táblázat
AL-talajkivonatok hígítási táblázata

/1/ A talajkivonat várható Ca-tar- talma, mg/l	/2/ Hígítási faktor	/3/ A talajkivonatból, ill. vakpróbából* a méréshez felhasznált oldat, cm^3
<100	5	20,0
100- 500	50	2,0
500-1000	100	1,0
> 1000	200	0,5

* A vakpróba a mintákkal teljesen azonos módon készül, de talajt nem tartalmaz

A meghatározás menete

Az EGNÉR, RIEHM és DOMINGO /1960/ szerint készített talajkivonatokat és a 0; 100; 500; 1000 mg/l-es Ca-oldatokat emissziós módszerrel lemérjük levegő-acetilén lángban, 422,7 nm-es hullámhosszon. E tájékoztató jellegű méréssel kapott Ca-tartalom alapján hígítjuk a talajkivonatokat a 4. táblázat szerint.

Mérés: 100 cm^3 -es mérőlombikokba pipettázunk 0,5 ... 20,0 cm^3 -t /4. táblázat/ a talajkivonatokból és a talajmintákkal együtt rázatott vakpróbából, hozzáadunk 10,0-10,0 cm^3 lantán-klorid oldatot és desztillált vízzel jelíg töltjük. Az oldatok Ca-tartalmát atomabszorpciós spektrométerrel vagy lángfotométerrel mérjük. A kalibráló sort és a mintákat azonos paraméterek mellett porlasztjuk a lángba. A lineáris méréstartomány: 0,2-20,0 mg/l /az általunk használt készüléken/.

Összefoglalás

A talaj AL-oldható Ca-tartalmának lángspektrometriás mérésénél fellépő zavaró hatásokat vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a nátrium és kálium növeli, az alumínium, foszfor és szilícium erősen csökkenti, a magnézium - a Ca-és Mg-koncentrációtól függően - csökkenti vagy növeli a kalcium abszorpció és emissziós jelét.

A zavaró hatások kiküszöbölésére eljárást javasoltunk: a talajkivonatokat tájékoztató mérés alapján a lineáris méréstartománynak megfelelően hígítjuk és a Ca-tartalmat 0,1 % La jelenlétében mérjük lángfotométerrel vagy atomabszorpciós spektrométerrel.

Irodalom

- BALLENEGGER R. és DI GLÉRIA J. /Szerk./, 1962. Talaj- és trágyavizsgálati módszerek. Mezőgazd. Kiadó. Budapest.
- BLACK, C. A. et al. /Eds./, 1965. Methods of soil analysis. Am. Soc. Agron. Madison, Wisc.
- BRUCE, R. C. and LYONS, D. J., 1984. A comparison of methods for measuring Al, Ca, Mg in KCl extracts of soils. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 15. 15-21.
- COOKSEY, M. and BARNETT, W. B., 1979. Sequential multielement atomic absorption analysis of agricultural samples. At. Absorp. Newsl. 18. 1-4.
- DOIRON, E. B. and CHAMBERLAND, E., 1973. Rapid determination of exchangeable Ca in soil with the Ca electrode. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 4. 205-209.
- EGNÉR, H., RIEHM, H. und DOMINGO, W. R., 1960. Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Böden. II. Chemische Extraktionsmethoden zur Phosphor- und Kaliumbestimmung. Kungl. Lantbrukshögskolans Annaler. 26. 199-215.
- FIEDLER, H. J., 1965. Die Untersuchung der Böden. Band 2. Theodor Steinkopff. Dresden.
- HOUBA, V. J. et al., 1979. Soil analysis. II. Methods of analysis for soils. Agricultural University, Wageningen.
- HOULT, D. W., BEATY, M. M. and WALLACE, G. F., 1980. Automated sequential, multielement analysis of agricultural samples by ICP-ES. At. Spectrosc. 1. 157-162.
- ISAAC, R. A. and KERBER, J. D., 1971. Atomic absorption and flame photometry: techniques and uses in soil, plant and water analysis. Instrumental methods for analysis of soils and plant tissue. Madison, Wisc.
- JACKSON, M. L., 1958. Soil chemical analysis. Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs.
- JONES, J. B., 1973. Soil testing in the USA. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 4. 307-322.
- KÁNTOR T. és JUHAI É., 1985. A hidrolizáló kloridsók egymáshatása lángokban. Az alkáliföldfém-kloridok és lantánklorid felszabadító hatása. A XXVIII. MSZEV. GTE Kiadvány. 73-78. Eger.
- LYONS, D. J. and LYNCH, P. J., 1985. Determination of exchangeable cations /Ca, Mg, Na, K/ in aqueous and alcoholic NH_4Cl extracts of soils using ICPES. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 16. 15-26.
- MAC DONALD, G. E., PECK, N. H. and VITTIM, M. T., 1978. Relationship between ammóniumacetate-acetic acid and Morgan's solution for determining extractable P, K, Ca and Mg in soils derived from calcareous glacial till. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 9. 717-728.

- MILNER, B. A. and WHITESIDE, P. J., 1984. Introduction to atomic absorption spectrophotometry. Pye Unicam Ltd. Cambridge.
- MITCHELL, R. L. and ROBERTSON, I. M., 1936. The effect of Al on the flame spectra of the alkaline earths. J. Soc. Chem. Ind. Trans. 55. 269T-272T.
- MSZ-08 0213/2-78. Talaj vízben oldható sóinak minőségi és mennyiségi meghatározása. Laboratóriumi vizsgálatok.
- MSZ-08 0457/2J. Nagyteljesítményű műszersorok alkalmazása talajvizsgálatokban. A talaj Ca-tartalmának vizsgálata.
- POSTA J. és HUDÁK T., 1985. Szervetlen mátrixanyagok és komplexképző ligandumok hatása átmeneti fémek atomizációjára acetilén-levegő lángban. A XXVIII. MSZEV. GTE kiadvány. 255-259. Eger.
- PRATT, P. F. and BRADFORD, G. R., 1960. Determination of exchangeable cations in soils with the Beckman B flame spectrophotometer. Soil Sci. 89. 342-346.
- PRICE, W. J., 1977. Atomabszorpciós spektrometria. Műszaki Könyvkiadó, Budapest.
- PRICE, W. J., 1979. Spectrochemical analysis by atomic absorption. Hayden and Son Ltd., London.
- RASBERRY, F. P. and LANCASTER, J. D., 1977. A comparative evaluation of the Mississippi soil test method for determining available Mn, Mg and Ca. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 8. 327-339.
- REYNOLDS, R. J. and ALDOUS, K., 1970. Atomic absorption spectroscopy. Griffin. London.
- SARKADI J., KRÁMER M. és THAMM F-né, 1965. Kalcium- és ammóniumlaktátos talajkivonatok P-tartalmának meghatározása aszkorbinsavas-ónkloridos módszerrel, melegítés nélkül. Agrokémia és Talajtan. 14. 75-86.
- SCHWARZENBACH, G., BIEDERMANN, W. und BANGERTER, F., 1946. Neue einfache Titrimethoden zur Bestimmung der Wasserhärte. Helv. Chim. Acta. 29. 811-819.
- SHAW, W. M. and VEAL, N. C., 1956. Flame photometric determination of exchangeable Ca and Mg in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 20. 328-333.
- THUN, R., HERRMANN, R. und KNICKMANN, E., 1955. Methodenbuch. Band I. Die Untersuchung von Böden, Neumann Verlag. Radebeul und Berlin.
- WEST, A. C. and COOKE, W. D., 1960. Elimination of anion interferences in flame spectroscopy. Anal. Chem. 32. 1471-1474.
- WILDE, S. A. and VOIGT, G. K., 1959. Analysis of soils and plants for foresters and horticulturists. Edwards, J. W. Publ., Inc. Ann Arbor, Michigan.

Érkezett: 1986. október 31.

Study of Effects Interfering with the Determination of Calcium in Ammonium Lactate Soil Extracts

G. BACZÓ

Research Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

Summary

The interferences arising during the flame photometric determination of the calcium content of ammonium lactate soil extracts were studied.

The absorption and emission signals of calcium are increased by sodium and potassium, reduced by aluminium, phosphorus and silicon, and either increased or reduced by magnesium, depending on the Ca and Mg concentrations.

A technique is recommended for the elimination of interference when measuring calcium: after preliminary measurements the ammonium lactate soil extracts are diluted so that the readings will fall into the linear range of the calibration curve, after which the calcium content is measured in the presence of 0.1% La using a flame photometer or an atomic absorption spectrometer /operating on the absorption or emission system/.

Table 1. Effect of interfering ions on Ca determination in the original AL /ammonium lactate/ extract or after dilution to a hundred times. /1/ Ca content in the absence of interfering ions, mg/l. /2/ Ca content in the presence of interfering ions, mg/l. /3/ Using a flame photometer; /4/ in the original extract; /5/ in the diluted extract. /6/ In the emission mode of operation /AAS/. /7/ in the absorption mode of operation. Interfering ion content in the 4 solution series: Series I: -; Series II: Mg: 1000; K: 50; Si: 40; Al and P: 20; Na: 5. Series III: Mg: 200; K: 10; Si: 8; Al and P: 4; Na: 1. Series IV: Mg: 10; K: 0.5; Si: 0.4; Al and P: 0.2; Na: 0.05. Note: Series I, II and III can only be measured in the emission mode of operation due to the high Ca content.

Table 2. Results of measurements on the soil samples. /1/ Sample No. /2/ Upper limit of plasticity according to ARANY. /3/ AL-soluble, mg/100 g soil. * Ca measured in the original AL-extract /emission/; ** Ca measured in diluted solution containing La /average of values measured in emission and absorption/.

Table 3. Application of standard addition. /1/ Sample No. /2/ In absorption mode; /3/ added Ca, mg/l; /4/ measured Ca, mg/l. /5/ Retrieval, %. /6/ In emission mode.

Table 4. Dilution chart for AL soil extracts. /1/ Expected Ca content of the soil extract, mg/l. /2/ Dilution factor. /3/ Solution used for measurements from the soil extracts or the blank test, cm³. * Blank tests are prepared in exactly the same way as the samples, but do not contain soil.

Fig. 1. Effect of potassium, sodium and phosphorus on the flame photometric signals of calcium. a/ Absorption signal of 200 mg/l Ca in the presence of P; b/ Emission signal of 200 mg/l Ca in the presence of P; c/ Emission signal of 10 mg/l Ca in the presence of P; d/ Absorption signal of 10 mg/l Ca in the presence of P; e/ Emission signal of 200 mg/l Ca in the presence of K; f/ Emission signal of 10 mg/l Ca in the presence of K or Na.

Fig. 2. Effect of magnesium on the flame photometric signal of Ca. a/ Emission signal of 800 mg/l Ca; b/ Emission signal of 200 mg/l Ca; c/ Absorption signal of 10 mg/l Ca; d/ Emission signal of 10 mg/l Ca.

Fig. 3. Effect of aluminium on the flame photometric signal of calcium.
a/ Emission signal of 10 mg/l Ca; b/ Absorption signal of 10 mg/l Ca; c/
Emission signal of 200 mg/l Ca; d/ Absorption signal of 200 mg/l Ca.

Fig. 4. Effect of silicon on the flame photometric signal of calcium.
a/ Emission signal of 10 mg/l Ca; b/ Absorption signal of 10 mg/l Ca; c/
Emission signal of 200 mg/l Ca; d/ Absorption signal of 200 mg/l Ca.